

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2005年9月9日 (09.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2005/083136 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C22C 5/04, C23C 14/34, C25C 5/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001488

(22) 国際出願日: 2005年2月2日 (02.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2004-056022 2004年3月1日 (01.03.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社  
日鉛マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目10番  
1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 新藤 裕一郎  
(SHINDO, Yuichiro) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨  
城市華川町臼場187番地4 株式会社日鉛マテ  
リアルズ磯原工場内 Ibaraki (JP). 久野 晃 (HISANO,  
Akira) [JP/JP]; 〒3191535 茨城県北茨城市華川町臼場  
187番地4 株式会社日鉛マテリアルズ磯原工場  
内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 小越 勇 (OGOSHI, Isamu); 〒1050002 東京都  
港区愛宕一丁目2番2号 虎ノ門9森ビル3階 小越  
国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護  
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ,  
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,  
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイドノート」を参照。

(54) Title: HIGH-PURITY Ru POWDER, SPUTTERING TARGET OBTAINED BY SINTERING THE SAME, THIN FILM OB-  
TAINED BY SPUTTERING THE TARGET AND PROCESS FOR PRODUCING HIGH-PURITY Ru POWDER

(54) 発明の名称: 高純度Ru粉末、該高純度Ru粉末を焼結して得るスパッタリングターゲット及び該ターゲットをス  
パッタリングして得た薄膜並びに高純度Ru粉末の製造方法

(57) Abstract: A high-purity Ru powder characterized in that the content of each of alkali metal elements, such as Na and K, is  $\leq 10$   
wtppm while the content of Al is in the range of 1 to 50 wtppm. Further, there is provided a process for producing the high-purity  
Ru powder characterized in that electrolysis is carried out in a solution with the use of Ru raw material of  $\leq 3N$  (99.9%) purity as  
an anode so as to effect purification thereof. Still further, there is provided a high-purity Ru powder for sputtering target production  
having its hazardous substance content minimized, which is less in the occurrence of particles at film formation, uniformizing film  
thickness distribution, and which has a purity of  $\geq 4N$  (99.99%), being suitable to formation of an electrode material for capacitor  
of semiconductor memory. Moreover, there are provided a sputtering target obtained by sintering the high-purity Ru powder; a thin  
film obtained by sputtering the target; and a process for producing the high-purity Ru powder.

A1

WO 2005/083136

AI

WO 2005/083136

AI

(57) 要約: Na、Kなどのアルカリ金属元素の各含有量が10 wt ppm以下、Alの含有量が1~50 wt ppm  
であることを特徴とする高純度Ru粉末、及び純度3N (99.9%)以下のRu原料をアノードとし、溶液中で  
電解して精製したことを特徴とする同高純度Ru粉末の製造方法。有害物質を極力低減させるとともに、成膜時の  
パーティクルの発生数が少なく、膜厚分布が均一であり、かつ4N (99.99%)以上の純度を持ち、半導体メ  
モリーのキャパシタ用電極材を形成する際に好適なスパッタリングターゲット製造用高純度Ru粉末、該高純度  
Ru粉末を焼結して得たスパッタリングターゲット及び該ターゲットをスパッタリングして得た薄膜並びに前記高  
純度Ru粉末の製造方法を提供する。

## 明細書

高純度Ru粉末、該高純度Ru粉末を焼結して得るスパッタリングターゲット及び該ターゲットをスパッタリングして得た薄膜並びに高純度Ru粉末の製造方法

### 技術分野

[0001] この発明は、4N(99. 99%)以上の純度を持ち、半導体メモリーのキャパシタ用電極材を形成する際に好適なスパッタリングターゲット製造用高純度Ru粉末、該高純度Ru粉末を焼結して得たスパッタリングターゲット及び該ターゲットをスパッタリングして得た薄膜並びに前記高純度Ru粉末の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 今日、Ruは半導体キャパシタの電極材料等に用途が急速に拡大している。このような電極は、Ruターゲットをスパッタリングして形成するのが一般的である。信頼性のある半導体としての動作性能を保証するためには、スパッタリング後に形成される上記のような材料中に半導体デバイスに対して有害である不純物を極力低減させることが重要である。

すなわち、

Na、K等のアルカリ金属元素

U、Th等の放射性元素

Fe、Ni、Co、Cr、Cuの遷移金属等の元素

を極力減少させ、4Nすなわち99. 99% (重量)以上の純度をもつことが望ましい。

[0003] 上記不純物が有害である理由としては、Na、K等のアルカリ金属は、ゲート絶縁膜中を容易に移動しMOS-LSI界面特性の劣化の原因となり、U、Th等の放射性元素は該元素より放出する $\alpha$ 線によって素子のソフトエラーの原因となり、さらに不純物として含有されるFe、Ni、Co、Cr、Cuの遷移金属等の元素は界面接合部のトラブルの原因となるからである。

このような中で、特にNa、K等のアルカリ金属の有害性が指摘されている。逆にFe、Ni、Co、Cr、Cuの遷移金属等の元素はそれほど、有害視されているわけではなく、

ある程度の存在は許容されている。

[0004] 従来のRuターゲットの組成を見ると、アルカリ金属元素各1ppm未満、アルカリ土類金属元素各1ppm未満、遷移金属元素各1ppm未満、放射性元素各10ppb未満、炭素及びガス成分元素(酸素、水素、窒素、塩素)合計で500ppm未満、ガス成分を除いたルテニウムの純度が99.995%以上、さらにAl、Siが各1ppm未満であるルテニウム(例えば、特許文献1参照)、炭素、酸素、塩素の各元素の含有量が100ppm以下であり、ガス成分を除いたルテニウムの純度が99.995%以上であるルテニウム(例えば、特許文献2参照)、鉄系元素5ppm以下、アルカリ金属元素1ppm、放射性元素0.01ppm以下、タンクステン1ppm以下であるルテニウム(例えば、特許文献3参照)、99.999重量%以上の高純度ルテニウムスペッタリングターゲット(例えば、特許文献4参照)、アルカリ金属元素各0.1重量ppm以下、アルカリ土類金属元素各0.1重量ppm以下、白金族元素以外の遷移金属元素各0.1重量ppm以下、放射性同位体元素各1重量ppb以下、ガス成分元素の合計30重量ppm以下であり、99.995重量%である高純度ルテニウムスペッタリングターゲット(例えば、特許文献5参照)、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅が各0.1ppm以下である高純度ルテニウム粉末(例えば、特許文献6参照)、Na、K、Ca、Mgが合計5ppm以下、Fe、Ni、Coの1種以上0.5~50ppm、放射性同位元素5pb以下、Fe、Ni、Coを除き99.999重量%以上であるルテニウムスペッタリングターゲット(例えば、特許文献7参照)、99.999%以上の高純度ルテニウムスペッタリングターゲット(例えば、特許文献8参照)が開示されている。

特許文献1:特開平11-50163号公報

特許文献2:特開2000-34563号公報

特許文献3:特開平11-217633号公報

特許文献4:特開平9-41131号公報

特許文献5:特開2002-105631号公報

特許文献6:特開平9-227966号公報

特許文献7:特開平8-199350号公報

特許文献8:特開平8-302462号公報

[0005] 上記特許文献をみると、半導体としての動作性能を保証するために、ルテニウム中に含有する有害と考えられている不純物を極力低減させ、高純度化したルテニウム技術が開示されていると言える。

しかし、半導体メモリーのキャパシタ用電極材を形成するのに使用されるスパッタリングターゲット材としては、成膜時にパーティクルの発生が少なく、膜厚分布が均一であるという特性が要求されるが、現状ではそれが十分でないという問題があった。

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、有害物質を極力低減させるとともに、パーティクルの発生が少なく、成膜時の膜厚分布が均一であり、さらに4N(99. 99%)以上の純度を持ち、半導体メモリーのキャパシタ用電極材形成に好適なスパッタリングターゲット製造用高純度Ru粉末、該高純度Ru粉末を焼結して得たスパッタリングターゲット及び該ターゲットをスパッタリングして得た薄膜並びに前記高純度Ru粉末の製造方法を提供するものである。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、1) Na、Kなどのアルカリ金属元素の各含有量が10wtppm以下、Alの含有量が1～50wtppmであることを特徴とする高純度Ru粉末、2) Alの含有量が5～20wtppmであることを特徴とする高純度Ru粉末、3) Fe、Ni、Co、Cr、Cu等の遷移金属元素の含有量が総計で100wtppm以下であり、U、Th等の放射性元素の各含有量が10wtppb以下であることを特徴とする1又は2記載の高純度Ru粉末、4) 酸素、窒素、水素等のガス成分を除き、純度が99. 99%以上であることを特徴とする1～3のいずれかに記載の高純度Ru粉末、5) 酸素が100wtppm以下であることを特徴とする4記載の高純度Ru粉末、6) 上記1～5のいずれかに記載の高純度Ru粉末を焼結して得ることを特徴とするスパッタリングターゲット及び該ターゲットをスパッタリングして得た薄膜、7) 純度3N(99. 9%)以下のRu原料をアノードとし、溶液中で電解して精製したことを特徴とする1～5のいずれかに記載の高純度Ru粉末の製造方法を提供するものである。

## 発明の効果

[0008] 本発明は、ターゲット製造の原料となる高純度Ru粉末中の、Na、Kなどのアルカリ金属元素の各含有量が10wtppm以下とし、さらにAlを1～50wtppm含有させることにより、成膜時のパーティクルの発生数が少なく、膜厚分布が均一であるターゲットを製造することができた。これにより、誘電体薄膜メモリー用電極材として極めて優れた特性の薄膜を得ることが可能となった。

## 発明を実施するための最良の形態

[0009] 本発明の高純度Ru粉末は、Na、Kなどのアルカリ金属元素の各含有量が10wtppm以下、Alの含有量が1～50wtppmである。Al及び酸素、窒素、水素等のガス成分を除き、純度が99.99%以上であること、さらには純度を99.999%以上とするのが望ましい。

Na、Kなどのアルカリ金属元素の各含有量が10wtppm以下とする理由は、アルカリ金属がゲート絶縁膜中を移動し易く、MOS-LSI界面特性を劣化させるからである。その有害性が強く指摘されている。

このような界面特性の劣化を抑制するために、アルカリ金属元素の各含有量を10wtppm以下に必要がある。

[0010] 本発明において、特徴的なのはAlを1～50wtppmの範囲で添加することである。これは、ターゲットの組織を微細化し、結晶方位をランダムにする作用があり、これによって成膜時のパーティクルの発生数を減少させ、膜厚分布をより均一にする効果を得ることができた。

従来では、Alは好ましくない元素として、極力低減させ1ppm未満していた。しかし、Alは、半導体特性におおきな影響を与えないばかりか、上記のように優れた効果を有する。これは不純物としての影響よりも、むしろ好ましい添加元素としての役割を有するものである。望ましくは、Alの含有量を5～20wtppmとする。

Al含有量が50wtppmを超えると、パーティクルが逆に多くなる傾向になった。これは、Alが $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等の異物として存在するようになるためと考えられる。したがって、Al含有量の上限値は50wtppmとする必要がある。

[0011] さらに、Fe、Ni、Co、Cr、Cu等の遷移金属元素の含有量を総計で100wtppm以

下、及びU、Th等の放射性元素の各含有量を10wtppb以下とする。これらFe、Ni、Co、Cr、Cuの遷移金属等の元素は、界面接合部のトラブルの原因となる不純物であるからである。また、U、Th等の放射性元素は、放射される $\alpha$ 線によって素子のソフトエラーとなるので、各含有量を10wtppb以下とすることが望ましい。

遷移金属元素は、半導体機器への不純物としては、そう大きな影響を与えるものではないが、総計で100wtppm以下とすることが望ましい。

また、酸素、窒素、水素等のガス成分の総量は、1000wtppm以下とするのが望ましい。これは、パーティクル発生数に影響を与えるからである。

- [0012] 高純度Ru粉末は、純度3N(99. 9%)以下のRu原料をアノードとし、酸性あるいはアンモニア溶液中で電解して精製することにより製造する。酸としては、硝酸、塩酸の溶液が望ましい。これによって、比較的低コストで、安定した品質の高純度Ru粉末を得ることができる。

スパッタリングターゲットは、このようにして製造した高純度Ru粉末を焼結することにより得ることができる。

このようにして製造したターゲットを基板上にスパッタリングすることにより均一性に優れ、誘電体薄膜メモリー用電極材等として極めて優れた特性の薄膜を得ることができる。

## 実施例

- [0013] 次に、実施例に基づいて本発明を説明する。実施例は発明を容易に理解するためのものであり、これによって本発明を制限されるものではない。すなわち、本発明は本発明の技術思想に基づく他の実施例及び変形を包含するものである。

- [0014] (実施例1)

表1に示す純度3NレベルのRu粉約2kgを、隔膜を利用したアノードボックスに入れた。カソードにはグラファイトを用いた。電解液は、pH2の硝酸酸性とし、電流5Aで20hr電解精製した。その後、アノードボックスよりRu粉を取り出し、洗浄乾燥した。

得られたRu粉の純度を、同様に表1に示す。Na、K含有量は、それぞれ2wtppm、0. 5wtppmであり、Al含有量は10wtppmであった。

このRu粉を、ホットプレスを使用して1400°Cで焼結し、ターゲットとした。さらに、こ

のターゲットを用いてスパッタリングを行なった。

この結果を、同様に表1に示す。表1に示すように、成膜時のパーティクルの発生数が少なく、得られた薄膜は均一な膜厚分布を有しているという優れた結果が得られた。

[0015] (実施例2)

表1に示す純度3NレベルのRu粉約2kgを、隔膜を利用したアノードボックスに入れた。カソードにはグラファイトを用いた。電解液は、pH2の塩酸酸性とし、電流5Aで20hr電解精製した。その後、アノードボックスよりRu粉を取り出し、洗浄乾燥した。

得られたRu粉の純度を、同様に表1に示す。Na、K含有量は、それぞれ4wtppm、1wtppmであり、Al含有量は15wtppmであった。

このRu粉を、ホットプレスを使用して1400°Cで焼結し、ターゲットとした。さらに、このターゲットを用いてスパッタリングを行なった。

この結果を、同様に表1に示す。表1に示すように、実施例1と同様に、成膜時のパーティクルの発生数が少なく、得られた薄膜は均一な膜厚分布を有しているという優れた結果が得られた。

[0016] (実施例3)

表1に示す純度3NレベルのRu粉約2kgを、隔膜を利用したアノードボックスに入れた。カソードにはグラファイトを用いた。電解液は、pH9のアンモニア溶液とし、電流5Aで20hr電解精製した。その後、アノードボックスよりRu粉を取り出し、洗浄乾燥した。

得られたRu粉の純度を、同様に表1に示す。Na、K含有量は、それぞれ0.5wtppm、0.1wtppmであり、Al含有量は7wtppmであった。このRu粉を、ホットプレスを使用して1400°Cで焼結し、ターゲットとした。さらに、このターゲットを用いてスパッタリングを行なった。

この結果を、同様に表1に示す。表1に示すように、実施例1と同様に、パーティクルの発生数が少なく、得られた薄膜は均一な膜厚分布を有しているという優れた結果が得られた。

[0017] (実施例4)

表1に示す純度3NレベルのRu粉約2kgを、隔膜を利用したアノードボックスに入れた。カソードにはグラファイトを用いた。電解液は、pH2の塩酸酸性とし、1mg/LのAlCl<sub>3</sub>を添加して、電流5Aで20hr電解精製した。その後、アノードボックスよりRu粉を取り出し、洗浄乾燥した。

得られたRu粉の純度を、同様に表1に示す。Na、K含有量は、それぞれ6wtppm、3wtppmであり、Al含有量は43wtppmであった。このRu粉を、ホットプレスを使用して1400°Cで焼結し、ターゲットとした。さらに、このターゲットを用いてスパッタリングを行なった。

この結果を、同様に表1に示す。表1に示すように、パーティクルの発生数が若干多くなり、得られた薄膜の膜厚分布も若干悪くなつたが、許容できる範囲であった。

#### [0018] (比較例1)

純度3NレベルのRu粉をそのままホットプレスし、ターゲットとした。Na、Kは原料と同じ純度の、それぞれ80wtppm、40wtppmであり、Al含有量は110wtppmであった。このターゲットを用いてスパッタリングを行なった結果、表1に示すように、パーティクルの発生数が多く、得られた薄膜の膜厚分布もやや悪いという結果になった。

#### [0019] (比較例2)

純度3NレベルのRu粉をEB溶解して、純度5NレベルのRuインゴットを得た。Ruは圧延加工ができないので、そのまま切り出してターゲットを製造した。

得られたRu粉の純度を、同様に表1に示す。Na、K含有量は、それぞれ<0.1wtppm、<0.1wtppmであり、Al含有量は<0.1wtppmであった。このターゲットを用いてスパッタリングした。

ターゲットの結晶粒径が粗大化し、パーティクルの発生が著しく多く、また膜厚分布も非常に悪いという結果になった。以上から、Ruターゲットは、焼結体であることが良いということが分かった。

#### [0020] (比較例3)

実施例1と同様な粉末の製造方法によるが、電解精製時間を5hrと短くした。これによって得られたRu粉を用いてターゲットとした。ターゲットの純度は4Nであるが、Na、K、Alが本発明の基準値よりも高い、すなわちNa、K含有量が、それぞれ40wtpp

m、15wtppmであり、Al含有量は70wtppmであった。

次に、これによって得たターゲットを用いてスパッタリングした。この結果、表1に示すように、パーティクルの発生数が多くなり、得られた薄膜の膜厚分布もやや悪いという結果になった。

[0021] (比較例4)

実施例1と同様な粉末の製造方法によるが、電解精製時間を100hrと長くした。これによって得られたRu粉を用いてターゲットとした。純度4Nであるが、Alが本発明の基準値よりも低い1ppm未満のRu粉を用いてターゲットとした。他の不純物量は表1に示す通りである。

次に、これによって得たターゲットを用いてスパッタリングした。その結果、粒径がやや大きくなり、膜厚分布が悪くなって、パーティクル数も増加した。

[0022] [表1]

	原料	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
Na	80	2	4	0.5	6	80	<0.1	40	40	0.3	
K	40	0.5	1	0.1	3	40	<0.1	15	15	0.1	
Fe	38	28	25	30	29	38	<0.1	35	35	23	
Si	38	20	21	18	27	38	<0.1	32	32	26	
Ir	2.3	2.3	2.5	2.5	2.4	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	
Ti	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	1.2	<0.1	1.2	1.2	1.2	
Al	110	10	15	7	43	110	<0.1	70	70	0.8	
Ni	2.6	2.1	2.2	2.5	2.3	2.6	<0.1	2.5	2.5	2.0	
O	200	70	80	50	90	200	<10	150	150	40	
ターゲット平均 粒径(μm)		3.6	4.0	4.0	2.6	2.0	400	2.3	15		
パーティクル (個/ウエーハー)		5	7	3	10	50	150	40	25		
膜厚分布(%)		±3	±3	±3	±4	±4	±15	±4	±6		

## 産業上の利用可能性

[0023] ターゲット製造の原料となる高純度Ru粉末中の、Na、Kなどのアルカリ金属元素の各含有量が10wtppm以下、U、Th等の放射性元素の各含有量が10wtppb以下とし、さらにAlを1～50wtppm含有させることにより、ターゲットの結晶粒径を小さくし、

成膜時のパーティクルの発生数が少なく、膜厚分布が均一であるターゲットを製造することができる。これにより、極めて優れた特性の薄膜を得ることが可能であり、誘電体薄膜メモリー用電極材として有用である。

## 請求の範囲

- [1] N a、Kなどのアルカリ金属元素の各含有量が10 w t p p m以下、A lの含有量が1～50 w t p p mであることを特徴とする高純度R u粉末。
- [2] A lの含有量が5～20 w t p p mであることを特徴とする高純度R u粉末。
- [3] F e、N i、C o、C r、C u等の遷移金属元素の含有量が総計で100 w t p p m以下であり、かつU、T h等の放射性元素の各含有量が10 w t p p b以下であることを特徴とする請求項1又は2記載の高純度R u粉末。
- [4] 酸素、窒素、水素等のガス成分を除き、純度が99.99%以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高純度R u粉末。
- [5] 酸素が100 w t p p m以下であることを特徴とする請求項4記載の高純度R u粉末。
- [6] 請求項1～5のいずれかに記載の高純度R u粉末を焼結して得ることを特徴とするスパッタリングターゲットまたは該ターゲットをスパッタリングして得た薄膜。
- [7] 純度3 N (99.9%)以下のR u原料をアノードとし、溶液中で電解して精製したことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の高純度R u粉末の製造方法。